

EUROPEAN PATENT OFFICE

'FOR'
Duplex

10,649,946
Dec 03, 2003

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 2000090734
PUBLICATION DATE : 31-03-00

APPLICATION DATE : 16-09-98
APPLICATION NUMBER : 10282010

APPLICANT : MURATA MFG CO LTD;

INVENTOR : OMURA TAKASHI;

INT.CL. : H01B 1/16 H01L 31/04

TITLE : CONDUCTIVE PASTE, AND SOLAR BATTERY USING IT

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To provide conductive paste for forming an electrode on a p-type Si semiconductor substrate that can thin an electrode film with securing a desired solar battery characteristic, and provide the solar battery having the electrode formed using the conductive paste.

SOLUTION: Aluminum containing organic compound is added to conductive paste formed by mixing aluminum powder, glass frit, and organic vehicle. Mixing ratio of the aluminum powder, the glass frit, the organic vehicle, and the aluminum containing organic compound is set to be aluminum powder: 50.0-75.0 wt.%, glass frit: 0.5-5.0 wt.%, organic vehicle: 20.0-30.0 wt.%, and aluminum containing organic compound: 1.0-15.0 wt.% (Al metal content: 0.01-3.0 wt.%). A back surface electrode is formed on a p-type Si semiconductor substrate by coating and baking this conductive paste.

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-90734

(P2000-90734A)

(43)公開日 平成12年3月31日(2000.3.31)

(51)Int.Cl.	識別記号	FI	キーワード(参考)
H01B 1/16		H01B 1/16	A 5F051
H01L 31/04		H01L 31/04	H 5G301

審査請求 未請求 請求項の数4 FD (全6頁)

(21)出願番号 特願平10-282010

(22)出願日 平成10年9月16日(1998.9.16)

(71)出願人 000006231

株式会社村田製作所

京都府長岡京市天神二丁目26番10号

(72)発明者 大村 孝

京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式
会社村田製作所内

(74)代理人 100092071

弁理士 西澤 均

Fターム(参考) 5F051 CB27 FA10 FA15 FA24 FA30
GA04

5G301 DA04 DA22 DA34 DA35 DA36
DA38 DA42 DD01

(54)【発明の名称】 導電性ペースト及びそれを用いた太陽電池

(57)【要約】

【課題】 所望の太陽電池特性を確保しつつ電極膜厚を薄くすることが可能な、p型Si半導体基板への電極形成用の導電性ペースト、及び該導電性ペーストを用いて形成した電極を備えた太陽電池を提供する。

【解決手段】 アルミニウム粉末、ガラスフリット、有機質ビヒクルを配合してなる導電性ペーストにアルミニウム含有有機化合物を添加する。また、アルミニウム粉末、ガラスフリット、有機質ビヒクル及びアルミニウム含有有機化合物の配合割合を、アルミニウム粉末：50.0～75.0重量%、ガラスフリット：0.5～5.0重量%、有機質ビヒクル：20.0～30.0重量%、アルミニウム含有有機化合物：1.0～15.0重量%(Al金属換算：0.01～3.0重量%)とする。上記の導電性ペーストを塗布して焼き付けることによりp型Si半導体基板に裏面電極を形成する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】p型Si半導体基板上への電極形成用の導電性ペーストであって、

アルミニウム粉末、ガラスフリット、有機質ビヒクル及びアルミニウム含有有機化合物を含有することを特徴とする導電性ペースト。

【請求項2】アルミニウム粉末、ガラスフリット、有機質ビヒクル及びアルミニウム含有有機化合物の配合割合を、

アルミニウム粉末 : 50.0～75.0重量%

ガラスフリット : 0.5～5.0重量%

有機質ビヒクル : 20.0～30.0重量%

アルミニウム含有有機化合物 : 1.0～15.0重量%

(Al金属換算: 0.01～3.0重量%)としたことを特徴とする請求項1記載の導電性ペースト。

【請求項3】前記アルミニウム含有有機化合物が、アルミニウムレジネート、ステアリン酸アルミニウム、オレイン酸アルミニウム、ラウリン酸アルミニウム、乳酸アルミニウム、アルミニウムアセチルアセトネート、アルミニウムトリイソプロポキシド、アルミニウムブトキシドからなる群より選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項1又は2記載の導電性ペースト。

【請求項4】請求項1～3のいずれかに記載の導電性ペーストを塗布して焼き付けることにより形成した電極を備えた太陽電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本願発明は、半導体用電極、特に結晶系Si太陽電池のp型Si半導体用として用いるのに適した導電性ペースト、及びそれを用いて形成さ

れた電極を有する太陽電池に関する。

【0002】

【従来の技術】p型半導体基板上に電極が形成された電子部品の一つに、図1に示すような太陽電池がある。この太陽電池においては、厚さ300～400μmのp型Si半導体基板1が用いられており、このp型Si半導体基板1の受光面側には、0.3～0.5μmのn型不純物層2及び光電変換効率を高めるための反射防止膜3が形成されており、さらにこの反射防止膜3を貫通して、p型Si半導体基板1のn型不純物層2に達するように、n型Si半導体用のグリッド電極4が形成されている。

【0003】また、p型Si半導体基板1の裏面側には、そのほぼ全面に裏面電極5が形成されている。なお、この裏面電極5は、通常、アルミニウム粉末、ガラスフリット及び有機質ビヒクルを配合した導電性Alペーストを、p型Si半導体基板1の裏面に塗布した後、Alの融点(660℃)以上の温度で焼成することにより形成されている。そして、この裏面電極5が形成される際に、裏面電極5とp型Si半導体基板1の界面(Al/Si界面)のp型Si半導体基板1側にAl-Si合金層6が形成され、生成キャリアの裏面電極5における再結合が抑制され、結果として、生成キャリアの収集効率が向上するBSF効果が得られる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかし、上記従来の、アルミニウム粉末、ガラスフリット及び有機質ビヒクルを配合してなる導電性Alペーストを用いた場合、焼成時に裏面電極(Al電極膜)5やAl-Si合金層6と、p型Si半導体基板1との線熱膨張係数の差(表1参照)により、p型Si半導体基板1に、通常、裏面電極5の形成面側が凹面となるような反りが生じる。

【0005】

【表1】

	Si	Al	Al-Si共晶合金
線熱膨張係数 (ppm)	9.6	23.5	20.5

【0006】このようにp型Si半導体基板に反りが生じると、太陽電池を製造する工程で割れなどが発生して歩留まりが低下するという問題点がある。

【0007】また、p型Si半導体基板の厚みを薄くすると反り量が増大するため、p型Si半導体基板の薄層化が制約され、p型Si半導体基板の薄層化によるコストダウンの妨げになるという問題点がある。

【0008】また、p型Si半導体基板の反り量を低減する方法として、電極膜厚を薄くする方法が知られているが、電極膜厚を薄くすると、Al-Si合金の生成量が少なくなり、十分なBSF効果を得ることができなく

なり、太陽電池特性が低下するという問題点がある。

【0009】本願発明は、上記問題点を解決するものであり、所望の太陽電池特性を確保しつつ電極膜厚を薄くすることが可能な、p型Si半導体基板への電極形成用の導電性ペースト、及び該導電性ペーストを用いて形成した電極を備えた太陽電池を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、本願発明(請求項1)の導電性ペーストは、p型Si半導体基板上への電極形成用の導電性ペーストであっ

て、アルミニウム粉末、ガラスフリット、有機質ビヒクル及びアルミニウム含有有機化合物を含有することを特徴としている。

【0011】アルミニウム(A1)粉末、ガラスフリット、有機質ビヒクルを配合するとともに、さらにアルミニウム(A1)含有有機化合物を含有させることにより、焼成工程で、A1含有有機化合物が分解して、金属アルミニウムが生成し、p型Si半導体基板と効率よく反応するため、電極膜厚を薄くしても、電極とp型Si半導体基板との界面に、所望の特性を実現するために必要なAl-Si合金を生成させることが可能になり、十分なBSF効果を得ることが可能になる。したがって、本願発明の導電性ペーストを用いることにより、所望の太陽電池特性を確保しつつ電極膜厚を薄くすることが可能になり、p型Si半導体基板の反り量を小さくして、歩留まりを向上させることが可能になるとともに、Si半導体基板の薄層化によるコストダウンを図ることが可能になる。

【0012】また、請求項2の導電性ペーストは、アルミニウム粉末、ガラスフリット、有機質ビヒクル及びアルミニウム含有有機化合物の配合割合を、

アルミニウム粉末 : 50.0～75.0重量%

ガラスフリット : 0.5～5.0重量%

有機質ビヒクル : 20.0～30.0重量%

アルミニウム含有有機化合物 : 1.0～15.0重量%

(A1金属換算 : 0.01～3.0重量%)としたことを特徴としている。

【0013】A1粉末の配合割合を50.0～75.0重量%の範囲としたのは、A1粉末の割合が50.0重量%未満になると電極の焼結密度が低くなり、電極膜の抵抗が大きくなって特性が低下し、また、75.0重量%を超えると導電性ペーストの印刷性が低下することによる。

【0014】また、ガラスフリットの配合割合を0.5～5.0重量%の範囲としたのは、ガラスフリットの割合が0.5重量%未満になると電極-p型Si半導体基板の接着強度が低下し、5.0重量%を超えると電極-p型Si半導体基板界面にガラスが偏析して電氣的接触を阻害することによる。

【0015】また、有機質ビヒクルの配合割合を20.0～30.0重量%の範囲としたのは、有機質ビヒクルの割合が20.0重量%未満になると導電性ペーストの印刷性が低下し、30.0重量%を超えると電極の焼結密度が低下して電極膜の抵抗が大きくなり、特性が低下することによる。

【0016】また、A1含有有機化合物の配合割合を

1.0～15.0重量%の範囲としたのは、A1含有有機化合物の割合が1.0重量%未満になると十分な添加効果が得られず、また、15.0重量%を超えると電極焼結密度が低下し、電極膜の抵抗増大による太陽電池特性の劣化を招くことによる。

【0017】また、請求項3の導電性ペーストは、前記アルミニウム含有有機化合物が、アルミニウムレジネート、ステアリン酸アルミニウム、オレイン酸アルミニウム、ラウリン酸アルミニウム、乳酸アルミニウム、アルミニウムアセチルアセトネート、アルミニウムトリイソプロポキシド、アルミニウムブトキシドからなる群より選ばれる少なくとも1種であることを特徴としている。

【0018】アルミニウム含有有機化合物としては、特に制約はなく、アルミニウムを含有する種々の有機化合物を用いることが可能であるが、その中でも、特に、アルミニウムレジネート、ステアリン酸アルミニウム、オレイン酸アルミニウム、ラウリン酸アルミニウム、乳酸アルミニウム、アルミニウムアセチルアセトネート、アルミニウムトリイソプロポキシド、アルミニウムブトキシドからなる群より選ばれる少なくとも1種を用いることにより、本願発明の効果を確実に奏させることが可能になり、本願発明を実効あらしめることができる。

【0019】また、本願発明(請求項4)の太陽電池は、請求項1～3のいずれかに記載の導電性ペーストを塗布して焼き付けることにより形成した電極を備えていることを特徴としている。

【0020】請求項1～3のいずれかに記載の導電性ペーストを用いて電極を形成した場合、太陽電池特性を確保しつつ電極膜厚を薄くし、p型Si半導体基板の反りを低減することができるようになる。すなわち、従来は電極膜厚を50～60 μ mとすることが必要であったものを、太陽電池特性を損なうことなく(すなわち、p型Si半導体基板の電極形成面に形成されるAl-Si合金層の生成量を減らすことなく)20～30 μ mにまで薄くすることが可能になり、p型Si半導体基板の反りを防止して、歩留まりを向上させることが可能になる。

【0021】

【発明の実施の形態】以下、本願発明の実施の形態を示して、その特徴とするところをさらに詳しく説明する。なお、この実施形態では、太陽電池用のp型Si半導体基板に電極を形成する場合に用いられる導電性ペーストを例にとって説明する。

【0022】まず、アルミニウム粉末50.0～75.0重量%、ガラスフリット0.5～5.0重量%、有機質ビヒクル20.0～30.0重量%を含有するとともに、各種のA1含有有機化合物を、表2に示すような割合で含有する導電性ペーストを調製した。

【0023】具体的には、ニトロセルロースをターピネオールに溶解してなる有機質ビヒクルに、球状のA1粉末と、軟化点585℃のB-Si-Pb系ガラスフリッ

トを加えた後、Al含有有機化合物（例えば市販のAlレジネートR1058（N. E. ケムキャット（株）製）など）を添加し、Al粉末が扁平に潰れないように留意しながら、周知の金属ロールを用いて十分に混練して導電性ペーストを得た。

【0024】なお、本願発明の導電性ペーストに用いるAl粉末としては、比表面積が大きすぎてAl粉末の表面酸化が進みすぎることを防止する一方、p型Si半導体基板との間の反応性を確保する見地から、平均粒径が5～20 μm のアトマイズ粉などのような球形粉末を用いることが望ましい。

【0025】また、本願発明の導電性ペーストに用いるガラスフリットとしては、上述のような、B-Si-Pb系ガラスフリットが好ましいガラスフリットとして用いられるが、ガラスフリットはこれに限られるものではなく、650～800℃の温度で焼成することにより、p型Si半導体基板と良好な接着性（接合性）を示す種々のガラスフリットを好適に用いることが可能である。なお、その他の好ましいガラスフリットの例としては、B-Si-Bi系、B-Si-Zn系、Si-Bi-Pb系などが挙げられる。

【0026】また、有機質ビヒクルとしては、上述のように、ニトロセルロースをタービネオールに溶解したものに限らず、焼成後に灰分が残留しないエチルセルロースやニトロセルロースのような繊維系樹脂、アクリル樹脂、アルキッド樹脂などから選択された少なくとも1種をタービネオールやセロソルブなどの有機溶剤に溶解した種々のものを用いることが可能である。

【0027】また、添加物であるAl含有有機化合物としては、アルミニウムレジネート、ステアリン酸アルミニウム、オレイン酸アルミニウム、ラウリン酸アルミニウム、乳酸アルミニウム、アルミニウムアセチルアセトネート、アルミニウムトリイソプロポキシド、アルミニウムブトキシドから選ばれる少なくとも1種を用いることが可能であり、さらにAlを含有するその他の有機化合物を用いることが可能である。

【0028】なお、これらのAl含有有機化合物は、粉末で添加してもよいが、適当な溶媒に溶解して液体で添加した場合、ペースト中での分散度が向上し、界面のAl-Si合金層6の生成が促進され、十分なBSF効果

を得ることが可能になり好ましい。

【0029】上記のようにして調製した導電性ペーストを用いて、p型Si半導体基板の裏面側のほぼ全面に裏面電極（Al電極）を形成することにより、図1に示すような太陽電池を製造した。

【0030】なお、図1に示す太陽電池は、従来の技術の欄でも説明したように、厚さ300～400 μm のp型Si半導体基板1の受光面側に、0.3～0.5 μm のn型不純物層2及び反射防止膜3が形成され、かつ、反射防止膜3を貫通してn型不純物層2に達するグリッド電極4が形成されているとともに、p型Si半導体基板の裏面のほぼ全面に裏面電極（Al電極）5が形成され、裏面電極5とp型Si半導体基板1の界面にAl-Si合金層6が形成された構造を有している。

【0031】なお、この太陽電池の作製手順は以下の通りである。まず、p型Si半導体基板1の受光面側に所定深さのn型不純物層2が形成されたpn接合を有し、さらに、反射防止膜3が形成されたp型Si半導体基板を用意する。そして、反射防止膜3上に、受光面用Agペーストをグリッド状に印刷、塗布し、乾燥する。続いて、p型Si半導体基板1の裏面側に、上記のAl含有有機化合物を添加した導電性ペーストをほぼ全面にスクリーン印刷法により塗布する。それから、導電性ペーストを乾燥させた後、近赤外線焼成炉を用いて、最高温度750℃で焼成し、受光面のグリッド電極4及び裏面電極5を形成することにより、図1に示すような太陽電池を得る。

【0032】なお、この実施形態の太陽電池においては、十分なBSF効果を得るために、従来の太陽電池の場合には50～60 μm の膜厚が必要であった裏面電極の厚みを、表2の試料No. 1～10に示すように20～30 μm の膜厚としている。

【0033】上記のようにして作製した太陽電池について、従来の導電性ペーストと、Al含有有機化合物を添加した本願発明の実施形態の導電性ペーストを用いた場合における、裏面電極の膜厚と、p型Si半導体基板の反り量及び太陽電池特性（FF値）の関係などを表2に示す。

【0034】

【表2】

試料 番号	Al含有有機化合物			裏面電極 の膜厚 (μm)	基板の反 り量 (μm)	太陽電池 特性FF 値 (-)
	Al含有有機化合 物の種類	Al含有 有機化合 物添加量 (重量%)	金属Al としての 添加量 (重量%)			
従来例1*	無添加	0	0	52.3	108.0	0.746
従来例2*	無添加	0	0	23.2	59.8	0.686
1	アルミニウムレジ ネート	10.0	0.5	23.5	59.2	0.763
2	オレイン酸アルミ ニウム	15.0	0.5	25.0	48.3	0.721
3	アルミニウムブト キシド	4.6	0.5	24.1	57.4	0.735
4	ラウリン酸アルミ ニウム	11.6	0.5	24.6	52.0	0.718
5	ステアリン酸アル ミニウム・モノ	6.4	0.5	21.3	49.6	0.735
6	ステアリン酸アル ミニウム・ジ	11.6	0.5	20.3	45.0	0.715
7	ステアリン酸アル ミニウム・トリ	15.0	0.5	26.1	48.4	0.751
8	アルミニウムトリ イソプロポキシド	3.8	0.5	22.6	58.4	0.724
9	乳酸アルミニウム	5.5	0.5	24.6	50.7	0.754
10	アルミニウムアセ チルアセトネート	6.0	0.5	23.8	58.4	0.744

*従来例1は裏面電極の膜厚を現行レベルとしたもの

*従来例2は裏面電極の膜厚を小さくして基板の反り量が小さくなるようにしたもの

【0035】p型Si半導体基板1の反り量は、10mm×37.5mm×200 μm (t)の基板に導電性ペーストを塗布して焼成した場合の、図2に示す距離Xの値である。なお、製造工程において不具合が発生しない反り量の目標値は、60.0 μm 以下であり、太陽電池特性(FF値)は0.710以上である。

【0036】表2に示すように、従来の導電性ペーストを用いて裏面電極を形成した場合、0.710以上のFF値を得ようとすると、裏面電極(Al電極)を従来例1のように50 μm 以上にしなければならず、p型Si半導体基板の反り量が大きくなり、また、反り量を小さくするために、従来例2のように裏面電極の厚みを小さくすると、FF値が0.7未満となり、所望の太陽電池特性を得ることができなくなる。

【0037】これに対し、本願発明の実施形態にかかる導電性ペーストを用いて裏面電極を形成した場合、裏面電極の膜厚を20.3~26.1 μm と薄くしても、FF値0.710以上の太陽電池特性を得ることが可能である。また、裏面電極の膜厚を上記のように薄くしているので、p型Si半導体基板の反り量を小さくして、製

造工程における歩留まりを向上させることが可能になる。

【0038】なお、本願発明は、上記実施形態に限定されるものではなく、導電性ペーストを構成する各材料の配合割合や、太陽電池の構造などに関し、発明の要旨の範囲内において、種々の応用、変形を加えることが可能である。

【0039】

【発明の効果】上述のように、本願発明(請求項1)の導電性ペーストは、Al粉末、ガラスフリット、有機質ビヒクルを配合するとともに、さらにAl含有有機化合物を配合しているので、焼成工程でAl含有有機化合物が分解し、金属アルミニウムが生成して、p型Si半導体基板と効率よく反応するため、電極膜厚を薄くしても所望の太陽電池特性を確保することが可能になる。そして、電極膜厚を薄くすることが可能になる結果、歩留まりを向上させることが可能になるとともに、p型Si半導体基板の薄層化によるコストダウンを図ることが可能になる。

【0040】また、請求項2の導電性ペーストのよう

に、アルミニウム粉末、ガラスフリット、有機質ビヒクル及びアルミニウム含有有機化合物の配合割合を、アルミニウム粉末50.0～75.0重量%、ガラスフリット0.5～5.0重量%、有機質ビヒクル20.0～30.0重量%、アルミニウム含有有機化合物1.0～1.5.0重量% (Al金属換算: 0.01～3.0重量%) とすることにより、さらに確実に、所望の太陽電池特性を確保しつつ、電極膜厚を薄くすることが可能になる。

【0041】また、請求項3の導電性ペーストのように、Al含有有機化合物として、アルミニウムレジネート、ステアリン酸アルミニウム、オレイン酸アルミニウム、ラウリン酸アルミニウム、乳酸アルミニウム、アルミニウムアセチルアセトネート、アルミニウムトリイソプロポキシド、アルミニウムブトキシドからなる群より選ばれる少なくとも1種を用いることにより、本願発明の効果を確実に奏させることが可能になり、本願発明を実効あらしめることができる。

【0042】また、本願発明(請求項4)の太陽電池のように、請求項1～3のいずれかに記載の導電性ペーストを用いて電極を形成した場合、太陽電池特性を確保し

つつ電極膜厚を薄くし、p型Si半導体基板の反りを低減することができるようになる。すなわち、従来は電極膜厚を50～60 μm とすることが必要であったものを、太陽電池特性を損なうことなく(すなわち、p型Si半導体基板の電極形成面に形成されるAl-Si合金層の生成量を減らすことなく)20～30 μm にまで薄くすることが可能になり、p型Si半導体基板の反りを防止して、歩留まりを向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

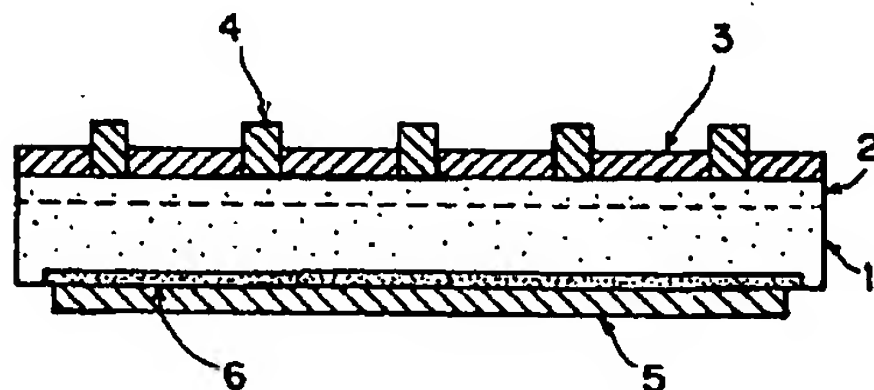
【図1】本願発明の一実施形態にかかる太陽電池の構造を示す図である。

【図2】p型Si半導体基板の反り量を示す模式図である。

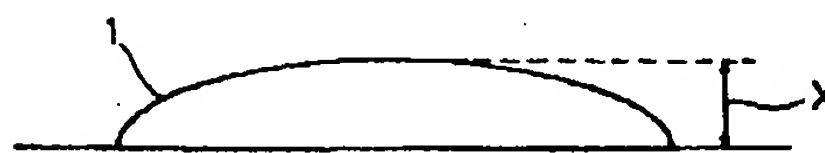
【符号の説明】

- | | |
|---|------------|
| 1 | p型Si半導体基板 |
| 2 | n型不純物層 |
| 3 | 反射防止膜 |
| 4 | グリッド電極 |
| 5 | 裏面電極(Al電極) |
| 6 | Al-Si合金層 |

【図1】



【図2】



* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] The invention in this application relates to the solar battery which has a conductive paste suitable for using as an object for the p mold Si semi-conductors of the electrode for semi-conductors, especially a crystal system Si solar battery, and the electrode formed using it.

[0002]

[Description of the Prior Art] A solar battery as shown in drawing 1 is in one of the electronic parts with which the electrode was formed on the p type semiconductor substrate. In this solar battery, the p mold Si semi-conductor substrate 1 with a thickness of 300-400 micrometers is used. To the light-receiving side side of this p mold Si semi-conductor substrate 1 The antireflection film 3 for raising 0.3-0.5-micrometer n mold impurity layer 2 and photoelectric conversion efficiency is formed, this antireflection film 3 is penetrated further, and the grid electrode 4 for n mold Si semi-conductors is formed so that n mold impurity layer 2 of the p mold Si semi-conductor substrate 1 may be reached.

[0003] moreover -- the rear-face side of the p mold Si semi-conductor substrate 1 -- the -- the rear-face electrode 5 is mostly formed in the whole surface. In addition, this rear-face electrode 5 is formed by usually calcinating it at the temperature more than the melting point (660 degrees C) of aluminum, after applying to the rear face of the p mold Si semi-conductor substrate 1 conductive aluminum paste which blended the aluminium powder, the glass frit, and the organic vehicle. And in case this rear-face electrode 5 is formed, the aluminum-Si alloy layer 6 is formed in the p mold Si semi-conductor substrate 1 side of the interface (aluminum/Si interface) of the rear-face electrode 5 and the p mold Si semi-conductor substrate 1, the recombination in the rear-face electrode 5 of a generation carrier is controlled, and the BSF effectiveness that the collector efficiency of a generation carrier improves is acquired as a result.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, when conductive aluminum paste which comes to blend the aluminium powder, glass frit, and organic vehicle of the above-mentioned former is used, curvature from which the forming face side of the rear-face electrode 5 serves as a concave surface usually arises in the p mold Si semi-conductor substrate 1 according to the difference (table 1 reference) of the line coefficient of thermal expansion of the rear-face electrode (aluminum electrode layer) 5, or the aluminum-Si alloy layer 6 and the p mold Si semi-conductor substrate 1 at the time of baking.

[0005]

[A table 1]

	Si.	Al	Al-Si 共晶合金
線熱膨張係数 (ppm)	9. 6	23. 5	20. 5

[0006] Thus, when curvature arises in a p mold Si semi-conductor substrate, there is a trouble that a

crack etc. occurs at the process which manufactures a solar battery, and the yield falls.

[0007] Moreover, since the amount of curvatures will increase if thickness of a p mold Si semi-conductor substrate is made thin, the lamination of a p mold Si semi-conductor substrate is restrained, and there is a trouble of becoming the hindrance of the cost cut by the lamination of a p mold Si semi-conductor substrate.

[0008] Moreover, although the approach of making electrode layer thickness thin is learned as an approach of reducing the amount of curvatures of a p mold Si semi-conductor substrate, when electrode layer thickness is made thin, the amount of generation of an aluminum-Si alloy decreases, it becomes impossible to acquire sufficient BSF effectiveness, and there is a trouble that a solar-battery property falls.

[0009] The invention in this application solves the above-mentioned trouble, and it aims at offering the solar battery equipped with the electrode which formed electrode layer thickness using the conductive paste and this conductive paste for electrode formation to the p mold Si semi-conductor substrate which can be made thin, securing a desired solar-battery property.

[0010]

[Means for Solving the Problem] In order to attain the above-mentioned object, the conductive paste of the invention in this application (claim 1) is a conductive paste for electrode formation of a up to [a p mold Si semi-conductor substrate], and is characterized by containing an aluminium powder, a glass frit, an organic vehicle, and an aluminum content organic compound.

[0011] While blending aluminum (aluminum) powder, a glass frit, and an organic vehicle By making (Aluminum aluminum) content organic compound contain furthermore, at a baking process In order for aluminum content organic compound to decompose, and for metal aluminum to generate and to react efficiently with a p mold Si semi-conductor substrate, Even if it makes electrode layer thickness thin, it becomes possible to make an aluminum-Si alloy required for the interface of an electrode and a p mold Si semi-conductor substrate in order to realize a desired property generate, and it becomes possible to acquire sufficient BSF effectiveness. Therefore, while becoming possible to make electrode layer thickness thin and becoming possible to make small the amount of curvatures of a p mold Si semi-conductor substrate, and to raise the yield, securing a desired solar-battery property by using the conductive paste of the invention in this application, it becomes possible to aim at the cost cut by the lamination of Si semi-conductor substrate.

[0012] Moreover, the conductive paste of claim 2 is an aluminium powder about the blending ratio of coal of an aluminium powder, a glass frit, an organic vehicle, and an aluminum content organic compound. : 50.0 - 75.0-% of the weight glass frit : 0.5- 5.0-% of the weight organic vehicle : 20.0 - 30.0-% of the weight aluminum content organic compound: It is characterized by considering as 1.0 - 15.0 % of the weight (aluminum metal conversion: 0.01 - 3.0 % of the weight).

[0013] It will be because the printing nature of a conductive paste falls to have made the blending ratio of coal of aluminum powder into 50.0 - 75.0% of the weight of the range, if the sintered density of an electrode will become low if the rate of aluminum powder becomes less than 50.0% of the weight, resistance of an electrode layer becomes large, and a property falls and it exceeds 75.0 % of the weight.

[0014] Moreover, it is because the bond strength of an electrode-p mold Si semi-conductor substrate will fall if the rate of a glass frit becomes less than 0.5% of the weight, glass will segregate to an electrode-p mold Si semi-conductor substrate interface if it exceeds 5.0 % of the weight, and electric contact is checked to have made the blending ratio of coal of a glass frit into 0.5 - 5.0% of the weight of the range.

[0015] Moreover, if the rate of an organic vehicle becomes less than 20.0% of the weight, the printing nature of a conductive paste will fall, if it exceeds 30.0 % of the weight, the sintered density of an electrode will fall, resistance of an electrode layer becomes large, and it is because a property falls to have made the blending ratio of coal of an organic vehicle into 20.0 - 30.0% of the weight of the range.

[0016] Moreover, if the rate of aluminum content organic compound becomes less than 1.0% of the weight, sufficient addition effectiveness will not be acquired, and if it exceeds 15.0 % of the weight, electrode sintered density will fall, and it is because degradation of the solar-battery property by resistance buildup of an electrode layer is caused to have made the blending ratio of coal of aluminum

content organic compound into 1.0 - 15.0% of the weight of the range.

[0017] Moreover, the conductive paste of claim 3 is characterized by being at least one sort chosen from the group which said aluminum content organic compound becomes from aluminum resinate, aluminum stearate, aluminium oleate, lauric-acid aluminum, lactic-acid aluminum, aluminum acetylacetonate, aluminum TORIISO propoxide, and aluminum butoxide.

[0018] making the effectiveness of the invention in this application do so certainly by there being especially no constraint, and using at least one sort chosen from the group which consists of aluminum resinate, aluminum stearate, aluminium oleate, lauric-acid aluminum, lactic-acid aluminum, aluminum acetylacetonate, aluminum TORIISO propoxide, and aluminum butoxide especially also in it as an aluminum content organic compound, although it is possible to use the various organic compounds containing aluminum -- possible -- becoming -- the invention in this application -- efficiency -- oh, it can close.

[0019] Moreover, the solar battery of the invention in this application (claim 4) is characterized by having the electrode formed by applying a conductive paste according to claim 1 to 3, and being burned.

[0020] When an electrode is formed using a conductive paste according to claim 1 to 3, electrode layer thickness can be made thin, securing a solar-battery property, and the curvature of a p mold Si semi-conductor substrate can be reduced. that is, it becomes possible to become possible to make it thin even to 20-30 micrometers, without reducing the amount of generation of the aluminum-Si alloy layer formed in the electrode forming face of a p mold Si semi-conductor substrate namely,, without spoiling a solar-battery property about what has required setting electrode layer thickness to 50-60 micrometers, to prevent the curvature of a p mold Si semi-conductor substrate, and to raise the yield conventionally.

[0021]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, the gestalt of operation of the invention in this application is shown, and the place by which it is characterized [the] is explained in more detail. In addition, this operation gestalt explains taking the case of the conductive paste used when forming an electrode in the p mold Si semi-conductor substrate for solar batteries.

[0022] First, while containing 50.0 - 75.0 % of the weight of aluminium powders, 0.5 - 5.0 % of the weight of glass frits, and 20.0 - 30.0 % of the weight of organic vehicles, the conductive paste contained at a rate as shows various kinds of aluminum content organic compounds in a table 2 was prepared.

[0023] aluminum content organic compounds (for example, commercial aluminum resinate R1058 (N. product made from E. KEMUKYATTO) etc.) were added, after adding spherical aluminum powder and the B-Si-Pb system glass frit of 585 degrees C of softening temperatures, taking care so that aluminum powder may not be crushed flatly, it fully kneaded to the organic vehicle which comes to dissolve a nitrocellulose in terpineol using the well-known metal roll, and, specifically, the conductive paste was obtained to it.

[0024] In addition, as aluminum powder used for the conductive paste of the invention in this application, specific surface area is too large, and while preventing that scaling of aluminum powder progresses too much, it is desirable to use the end of a spherical powder whose mean particle diameter is 5-20 micrometers, such as an atomizing powder, from the standpoint which secures the reactivity between p mold Si semi-conductor substrates.

[0025] Moreover, although the above B-Si-Pb system glass frits are used as a desirable glass frit as a glass frit used for the conductive paste of the invention in this application, a glass frit can use suitably the various glass frits which show a p mold Si semi-conductor substrate and a good adhesive property (junction nature) by not being restricted to this and calcinating at the temperature of 650-800 degrees C. In addition, as an example of other desirable glass frits, a B-Si-Bi system, a B-Si-Zn system, a Si-Bi-Pb system, etc. are mentioned.

[0026] Moreover, it is possible to use the various things which dissolved at least one sort chosen from fiber system resin like ethyl cellulose or a nitrocellulose with which ash content does not remain, acrylic resin, an alkyd resin, etc. as mentioned above as an organic vehicle what [not only] dissolved the nitrocellulose in terpineol but after baking in organic solvents, such as terpineol and cellosolve.

[0027] Moreover, it is possible to use at least one sort chosen from aluminum resinate, aluminum stearate, aluminium oleate, lauric-acid aluminum, lactic-acid aluminum, aluminum acetylacetonate, aluminum TORIISO propoxide, and aluminum butoxide as an aluminum content organic compound which is an additive, and it is possible to use the organic compound of others which contain aluminum further.

[0028] In addition, although you may add with powder, when it dissolves in a suitable solvent and adds with a liquid, it becomes possible and is desirable [these aluminum content organic compounds / degree of dispersion of a under / a paste / improving, and generation of the aluminum-Si alloy layer 6 of an interface being promoted, and acquiring sufficient BSF effectiveness].

[0029] The solar battery as shown in drawing 1 was manufactured using the conductive paste prepared as mentioned above by [by the side of the rear face of a p mold Si semi-conductor substrate] forming a rear-face electrode (aluminum electrode) in the whole surface mostly.

[0030] In addition, as the column of a Prior art also explained the solar battery shown in drawing 1 0.3-0.5-micrometer n mold impurity layer 2 and an antireflection film 3 are formed in the light-receiving side side of the p mold Si semi-conductor substrate 1. And while the grid electrode 4 which penetrates an antireflection film 3 and reaches n mold impurity layer 2 is formed It has the structure of the rear face of a p mold Si semi-conductor substrate where the rear-face electrode (aluminum electrode) 5 was mostly formed in the whole surface, and the aluminum-Si alloy layer 6 was formed in the interface of the rear-face electrode 5 and the p mold Si semi-conductor substrate 1.

[0031] In addition, the production procedure of this solar battery is as follows. First, it has the pn junction by which n mold impurity layer 2 of the predetermined depth was formed in the light-receiving side side of the p mold Si semi-conductor substrate 1, and the p mold Si semi-conductor substrate with which the antireflection film 3 was formed is prepared further. And on an antireflection film 3, to the shape of a grid, Ag paste for light-receiving sides is printed and applied, and is dried. Then, the conductive paste which added the above-mentioned aluminum content organic compound is mostly applied to the rear-face side of the p mold Si semi-conductor substrate 1 with screen printing on the whole surface. And after drying a conductive paste, a solar battery as shown in drawing 1 is obtained by calcinating at 750 degrees C of maximum temperatures, and forming the grid electrode 4 and the rear-face electrode 5 of a light-receiving side using a near infrared ray firing furnace.

[0032] In addition, in the solar battery of this operation gestalt, in order to acquire sufficient BSF effectiveness, thickness of the rear-face electrode for which 50-60-micrometer thickness was required in the case of the conventional solar battery is made into 20-30-micrometer thickness, as shown in sample No.1-10 of a table 2.

[0033] The thickness of the rear-face electrode at the time of using the conventional conductive paste and the conductive paste of the operation gestalt of the invention in this application which added aluminum content organic compound about the solar battery produced as mentioned above, the relation between the amount of curvatures of a p mold Si semi-conductor substrate and a solar-battery property (FF value), etc. are shown in a table 2.

[0034]

[A table 2]

試料 番号	A1含有有機化合物			裏面電極 の膜厚 (μm)	基板の反 り量 (μm)	太陽電池 特性FF 値 (—)
	A1含有有機化合 物の種類	A1含有 有機化合 物添加量 (重量%)	金属A1 としての 添加量 (重量%)			
従来例1*	無添加	0	0	52.3	108.0	0.746
従来例2*	無添加	0	0	23.2	59.8	0.686
1	アルミニウムレジ ネート	10.0	0.5	23.5	59.2	0.763
2	オレイン酸アルミ ニウム	15.0	0.5	25.0	48.3	0.721
3	アルミニウムブト キシド	4.6	0.5	24.1	57.4	0.735
4	ラウリン酸アルミ ニウム	11.6	0.5	24.6	52.0	0.718
5	ステアリン酸アル ミニウム・モノ	6.4	0.5	21.3	49.6	0.735
6	ステアリン酸アル ミニウム・ジ	11.6	0.5	20.3	45.0	0.715
7	ステアリン酸アル ミニウム・トリ	15.0	0.5	26.1	46.4	0.751
8	アルミニウムトリ イソプロポキシド	3.8	0.5	22.6	58.4	0.724
9	乳酸アルミニウム	5.5	0.5	24.6	50.7	0.754
10	アルミニウムアセ チルアセトネート	6.0	0.5	23.8	56.4	0.744

*従来例1は裏面電極の膜厚を現行レベルとしたもの

*従来例2は裏面電極の膜厚を小さくして基板の反り量が小さくなるようにしたもの

[0035] The amount of curvatures of the p mold Si semi-conductor substrate 1 is the value of the distance X shown in drawing 2 at the time of applying and calcinating a conductive paste to the substrate of 10mmx37.5mmx200micrometer(t). In addition, the desired value of the amount of curvatures which nonconformity does not generate in a production process is 60.0 micrometers or less, and a solar-battery property (FF value) is 0.710 or more.

[0036] If it is going to acquire 0.710 or more FF values when a rear-face electrode is formed using the conventional conductive paste as shown in a table 2 In order to have to set a rear-face electrode (aluminum electrode) to 50 micrometers or more like the conventional example 1, and for the amount of curvatures of a p mold Si semi-conductor substrate to become large and to make the amount of curvatures small When thickness of a rear-face electrode is made small like the conventional example 2, FF value becomes less than 0.7 and it becomes impossible to acquire a desired solar-battery property.

[0037] On the other hand, when a rear-face electrode is formed using the conductive paste concerning the operation gestalt of the invention in this application, even if it makes thickness of a rear-face electrode thin with 20.3-26.1 micrometers, it is possible to acquire a with an FF values of 0.710 or more solar-battery property. Moreover, since thickness of a rear-face electrode is made thin as mentioned above, it becomes possible to make small the amount of curvatures of a p mold Si semi-conductor substrate, and to raise the yield in a production process.

[0038] In addition, the invention in this application can add various application and deformation within the limits of the summary of invention about the blending ratio of coal of each ingredient which is not limited to the above-mentioned operation gestalt and constitutes a conductive paste, the structure of a solar battery, etc.

[0039]

[Effect of the Invention] As mentioned above, in order that aluminum content organic compound may decompose at a baking process, and metal aluminum may generate the conductive paste of the invention in this application (claim 1) and it may react efficiently with a p mold Si semi-conductor substrate since it has blended aluminum content organic compound further while it blends aluminum powder, a glass frit, and an organic vehicle, even if it makes electrode layer thickness thin, it becomes possible to secure a desired solar-battery property. And as a result of becoming possible to make electrode layer thickness thin, while becoming possible to raise the yield, it becomes possible to aim at the cost cut by the lamination of a p mold Si semi-conductor substrate.

[0040] Moreover, it is the blending ratio of coal of an aluminium powder, a glass frit, an organic vehicle, and an aluminum content organic compound like the conductive paste of claim 2 50.0 - 75.0 % of the weight of aluminium powders, and glass frit 0.5- It becomes possible to make electrode layer thickness thin, securing a desired solar-battery property still more certainly by considering as 20.0 - 30.0 % of the weight of organic vehicles, and 1.0 - 15.0 % of the weight (aluminum metal conversion: 0.01 - 3.0 % of the weight) of aluminum content organic compounds 5.0% of the weight.

[0041] moreover, the thing made to do so the effectiveness of the invention in this application certainly by using at least one sort chosen from the group which consists of aluminum resinate, aluminum stearate, aluminium oleate, lauric-acid aluminum, lactic-acid aluminum, aluminum acetylacetonate, aluminum TORIISO propoxide, and aluminum butoxide as an aluminum content organic compound like the conductive paste of claim 3 -- possible -- becoming -- the invention in this application -- efficiency -- oh, it can close.

[0042] Moreover, like the solar battery of the invention in this application (claim 4), when an electrode is formed using a conductive paste according to claim 1 to 3, electrode layer thickness can be made thin, securing a solar-battery property, and the curvature of a p mold Si semi-conductor substrate can be reduced. that is, conventionally, it can become possible to make it thin even to 20-30 micrometers, without reducing the amount of generation of the aluminum-Si alloy layer formed in the electrode forming face of a p mold Si semi-conductor substrate namely,, without spoiling a solar-battery property about what has required setting electrode layer thickness to 50-60 micrometers, the curvature of a p mold Si semi-conductor substrate can be prevented, and the yield can be raised.

[Translation done.]